

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT

PUBLICATION NO. 51-092792

Publication Date: August 14, 1976

Patent Application No. 50-18176

Filing Date: February 12, 1975

Applicant: Sakai Chemical Industries Co. Ltd.,

Title of the Invention

Process for Preparing a Catalyst for Removing
Nitrogen Oxide

Scope of the Claim for Patent

A process for preparing a catalyst for removing
nitrogen oxide characterized by comprising the steps of:

immersing activated alumina into an aqueous
solution of water-soluble inorganic titanium salt or
zirconium salt;

hydrolyzing the immersed material in the presence
of an alkaline compound to precipitate hydroxide of
titanium or zirconium on the inner surface of the activated
alumina;

immersing the alumina having the hydroxide or
oxide obtained by sintering the hydroxide into an aqueous
solution of a salt of base metal selected from IIa, Va,
VIa, VIIa, VIII, Ib and lanthanoid elements; and

drying and sintering the alumina.

公開特許公報



(2000) 特

許 願

昭和50年2月12日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 窒素酸化物除去触媒の製造法
2. 発明者
住 所 大阪府河内長野市千代田台6-26
氏 名 小 迫 武 之 (ほか3名)

3. 特許出願人
住 所 大阪府堺市戎島町5丁1番地
氏 名 堺化学工業株式会社
代表者 畑 中 浩 三

4. 添付書類の目録
- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面
- (3) 願 書 副 本 1 通

① 特開昭 51-92792

④ 公開日 昭51. (1976) 8.14

② 特願昭 40-18176

② 出願日 昭50. (1975) 2. 12

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 6703 4A
6518 4A 6703 4A
6518 4A 7204 4A
6518 4A

⑤ 日本分類

13(P)G01
13(P)G02
13(P)G111
13(P)G112
13(P)G113
13(P)A11

⑤ Int.Cl?

B01J 23/84
B01J 23/16H
B01J 21/06
B01J 27/02
B01D 43/04

明 細 書

の製造法。

1. 発明の名称
窒素酸化物除去触媒の製造法

2. 特許請求の範囲
- 活性アルミナを、水溶性の無機チタン塩もしくはジルコン塩の水溶液に浸漬し、該浸漬物を該無機塩に対し当量以上のアルカリ化合物の存在下で中和加水分解し、あるいは該無機塩に対し当量以下のアルカリ化合物の存在下に中和および加熱加水分解して活性アルミナの内部表面にチタンもしくはジルコンの水酸化物の沈殿を生成せしめ、これを水洗乾燥して得られる該金属の水酸化物担持アルミナまたはこれを仮焼して得られる酸化物担持アルミナを、周期律表Ⅱa,Ⅴa,Ⅵa,Ⅶa,Ⅷ,Ⅰb及びランタノイド族より選ばれた貴金属元素の熱分解可能な塩の水溶液に浸漬し、乾燥焼成することを特徴とする窒素酸化物除去触媒

3. 発明の詳細な説明

本発明は、煙道ガス、および硝酸プラントタールガスの如き工業排ガスに含有されている窒素酸化物を接触的に還元し、これを無害化するための窒素酸化物除去触媒の製造法に関する。

近年上述のような工業排ガス中の窒素酸化物を無害化するため、アンモニア等の還元ガスを排ガスに加え、窒素、などの無害成分に分解する方法があるが、そのための触媒としては白金などの貴金属触媒が知られている。しかしながら貴金属触媒は高価な上、ボイラー排ガス等をアンモニアを用いた選択還元法による処理を行なう場合 N_2O 等を副生する現象を招き、さらに又排ガス中の SO_2 による被毒をうける等の欠点がある。

又窒素酸化物還元用触媒として活性作用がある鉄、コバルト、ニッケル、銅、クロム等の如

き、安価な卑金属化合物を用い、これ等をアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニヤ、ジルコニヤ等の多孔質担体に直接担持させた無害化触媒も試みられたが、触媒活性に充分効果あるものは、未だ見出されていない。

本発明者らは、これらの事実に鑑み、前述のような欠点を有せず、排ガスにアンモニヤを加えて窒素酸化物を接触還元して窒素と水に無害化する反応に極めて優れた性能を有する触媒を安価に製造しうることを見出し、先に特願昭49-140,995として出願した。

即ち該先願による触媒は成型した活性アルミナを水溶性の無機チタン塩もしくはジルコン塩の水溶液に浸漬し、該浸漬物を溶液中で加熱加水分解して、アルミナの担体内部に、チタンもしくはジルコンの水酸化物の沈澱を生成せしめ、これを水洗乾燥して得られる担持物、またはこれの仮焼物を次に周期律表Ⅱa,Ⅲa,Ⅳa,Ⅴa,Ⅵa,Ⅶa,Ⅷa,Ⅰb及びランタノイド族より選ばれた卑金属元素の熱分解可能な塩の水

特開昭51-92792(2)

溶液に浸漬し、乾燥焼成することによつて製造される。

上述のように、先願発明の方法は、アルミナ等の担体に無害化触媒として活性を有する、卑金属成分を直接担持させるのではなく、活性アルミナをチタンもしくはジルコンの無機塩類の水溶液に浸漬し、これに浸漬させたまま加熱加水分解して、アルミナの担体内部にこれ等金属の水酸化物の沈澱を析出せしめ、これを水洗乾燥し、もしくはさらにこれを仮焼して担体を調製するものである。

しかし、その後更に研究を重ねた結果、加熱加水分解する以外に

- ①当量以上のアルカリ化合物の存在下、室温以上の温度で中和加水分解し、あるいは
- ②当量以下のアルカリ化合物を存在下、沸点以下の温度で中和および加熱加水分解しても先願と同じ組成の触媒が得られ、かつ触媒活性も先願と同様であることを見出したのである。

本願発明が先願に比し優れている点は、先願発明の方法がチタンあるいはジルコン塩の水溶液に担体を浸漬したまま加熱加水分解するのに対し、本願発明ではチタンあるいはジルコン塩を含浸せしめた担体をそれらの溶液から分離し、別のアルカリ化合物を含む容器に移して中和加水分解することが出来るためチタンあるいはジルコン塩の利用率は先願方法に比し2〜3倍に向上する。

従つて洗浄排水中の白濁成分量は $\frac{1}{2}$ 〜 $\frac{1}{3}$ に減少するという利点が生じる。

しかもその担体としての効果は先願方法によるものと何ら変わらないのである。

これを詳細に説明すれば、任意の大きさと形状に成型された活性アルミナを、水溶性の無機チタン塩もしくはジルコン塩、例えば塩化物、硫酸塩または硝酸塩の水溶液に冷時添加し、これら塩溶液を十分に多孔質活性アルミナ成型物の内部に侵入せしめる。ついでこの浸漬物を水溶液から分離し、あるいは分離せ

ずに、上述の如くアルカリ化合物を使用して一部加水分解せしめた後沸点以下の温度で加熱加水分解せしめるか、あるいはアルカリ化合物を使用して中和加水分解せしめ、成型担体の穴部にチタンもしくはジルコンの水酸化物の沈澱を析出せしめる。

なおこの際使用するアルカリ化合物としては例えば水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ、尿素等が挙げられる。

かかる処理によつて例えばチタン塩類は、メタチタン酸 $TiO(OH)_2$ あるいはオルソチタン酸 $Ti(OH)_4$ の如き形の微細な沈澱粒子となり、活性アルミナ担体内に強固に担持され水洗によつてもこれが流出することはない。

ついでかかる処理をした活性アルミナ成型物を反応液より分離し、筒状容器に充填し底部より水を送りつつ上部から溢流させ担体に付着した遊離酸、アルカリ及び未反応塩類を十分洗浄除去し、100〜200℃で乾燥する。この工程において活性アルミナ担体内に生成せ

しめるチタンもしくはジルコン水酸化物の量は、酸化物に換算して活性アルミナに対し10%重量以下で十分であり、これによつて、触媒活性を大きく向上させる効果がある。

このようにチタンもしくはジルコンの水酸化物の沈着を担体内に生成固着せしめた活性アルミナについて前述のアムモニアによる還元無害化反応に活性のある金属酸化物を担持せしめる。

なおかかる金属酸化物の担持に先立つて、チタン又はジルコンの水酸化物固着アルミナを500~700℃に焼してもよい。

活性アルミナにかかる処理を施した担体に次に担持させる金属成分としては周期律表第Ⅱa族のカルシウム、バリウム、ストロンチウム、及びマグネシウム、Ⅲa族のバナジウム、Ⅵa族のクロム、モリブデン、タングステン、Ⅶa族のマンガン、Ⅷ族の鉄、コバルト、ニッケル、Ⅰb族の銅、ランタノイド族のランタン及びセリウムが良く、これ等の成分を単独

もしくは2種以上配合して用いる。

このような本発明方法により製造した触媒は先願と同様な特性を有している。

以下に実施例により具体的に説明する。

参考例-1 (加熱加水分解法)

四塩化チタンを含有する水溶液に、直径約2~4mmの球状に成型した活性アルミナを常温で30分間浸漬し、この浸漬液をかきまぜながら100℃まで30分を要して昇温し、同程度に約10分間保持する。浸漬物を浸漬液より分離し、これをシリンドラ容器に移し、下方から水を通して担体に付着する水溶性塩類等を洗浄除去したのち、120℃で良く乾燥する。次にこの乾燥物を硝酸鉄と硝酸マンガンの混合水溶液あるいは硝酸バナジウムと硝酸クロムの混合水溶液中に浸漬し、次いで浸漬物を乾燥焙焼させて触媒を調製した。

硝酸鉄と硝酸マンガンの混合液を使用した触媒をA、硝酸バナジウムと硝酸クロムの混合液を使用した触媒をBと名付ける。

又四塩化チタンの代りに硫酸チタンを使用し、同様の操作で担体にチタンを担持させ、更に硝酸鉄と硝酸クロムの混合水溶液を使用した触媒をCと名付ける。

又四塩化チタンの代りに硝酸ジルコンを使用し、同様の操作で担体にジルコンを担持させ、更に硝酸鉄と硝酸クロムの混合水溶液を使用した触媒をDと名付ける。

と名付ける)、バナジウムとクロムを担持させた触媒(Eと名付ける)を調製した。

又同様の操作で四塩化チタンの代りに硫酸チタンを使用し、更に鉄とクロムを担持させた触媒(Fと名付ける)を調製した。更に又四塩化チタンの代りに^{硝酸}硫酸ジルコン^{ニル}を使用し、鉄とクロムを担持させた触媒(Gと名付ける)を調製した。

実施例-2 (当量以上のアルカリを使用する加水分解法)

四塩化チタンを含有する水溶液に直径2~4mmに成型した市販の活性アルミナを常温で30分間浸漬し、該浸漬物を浸漬液より分離する。該浸漬物を四塩化チタンに対して当量以下の炭酸アンモニウムを含む水溶液に常温にて10分間浸漬し、100℃に保つたウォーターバス内に移し2時間放置する。浸漬物を中和液より分離した後シリンドラ容器に移し下方より水を流し、良く洗浄を行い一夜120℃にて乾燥する。次いで^{参考}参考例-1と同様の操作で鉄とマンガンを担持させた触媒(Iと名付ける)、バナジウムとクロムを担持させた触媒(Jと名付ける)を調製

実施例-1 (当量以下のアルカリを使用する加水分解法)
四塩化チタンを含有する水溶液に直径2~4mmに成型した市販の活性アルミナを常温で30分間浸漬し、浸漬物を四塩化チタン水溶液より分離する。該浸漬物を四塩化チタンに対して当量以下の炭酸アンモニウムを含む水溶液に常温にて10分間浸漬し、100℃に保つたウォーターバス内に移し2時間放置する。浸漬物を中和液より分離した後シリンドラ容器に移し下方より水を流し、良く洗浄を行い120℃にて乾燥する。次いで^{参考}参考例-1と同様の操作で鉄とマンガンを担持させた触媒(Kと名付ける)を調製した。

触媒層直前のNO_x濃度-反応管出口のNO_x濃度
触媒層直前のNO_x濃度 ×100

した。

又同様の操作で四塩化チタンの代りに硫酸チタンを使用し、更に鉄とクロムを付着させた触媒（Kと名付ける）を調製した。更に又四塩化チタンの代りに硝酸ジルコニウムを使用し、鉄とクロムを担持させた触媒（Lと名付ける）を調製した。

実施例-3

参考例-1、実施例1~2により調製した触媒を使用し、それぞれ使用原料、構成金属が同じものについて触媒の性能試験を行った。

結果は第1図~第8図に示す通りである。

なお調製された触媒の性能試験は、内径50mmのバイレックスガラス管（外部を保温する）内に見掛容積86mlの触媒粒を充填し、下記組成の混合ガスを空間速度10,000/h（室温換算）にてそれぞれ接触せしめ、混合ガス中の窒素酸化物の除去率と、触媒層温度との関係を測定した。なお窒素酸化物の除去率(%)は次式により算出した。

第1表

混合ガス	NO	NH ₃	H ₂ O	O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂
A	200PPm	200PPm	10%	3%	12%	-	残余
B	"	"	"	"	"	1000PPm	"
C	"	"	-	"	"	-	"

4. 図面の簡単な説明

第1図~第8図は触媒の活性試験を示す。

第1図、第3図、第5図、第7図は第1表の混合ガスAを使用。

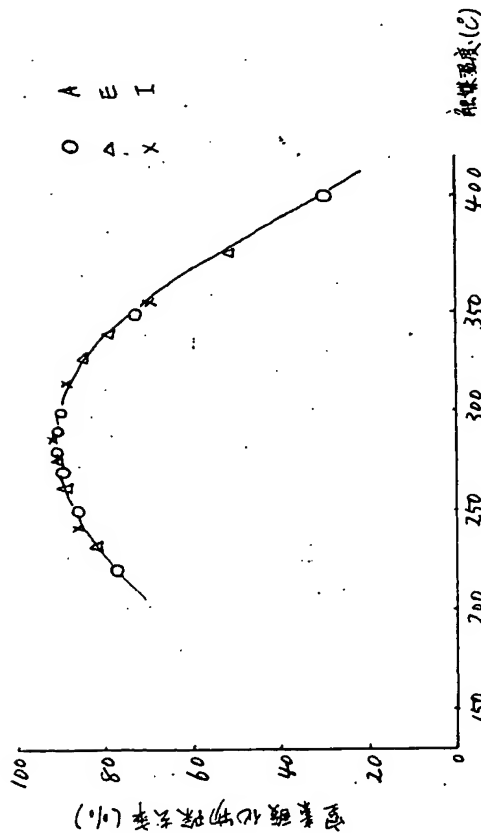
第2図、第4図、第6図、第8図は第1表の混合ガスBを使用。

特許出願人

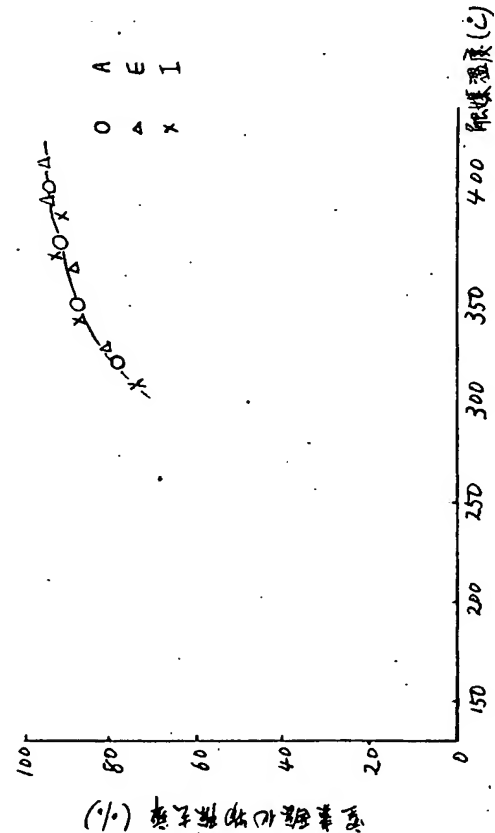
興化学工業株式会社

代表取締役 畑 中 浩 三

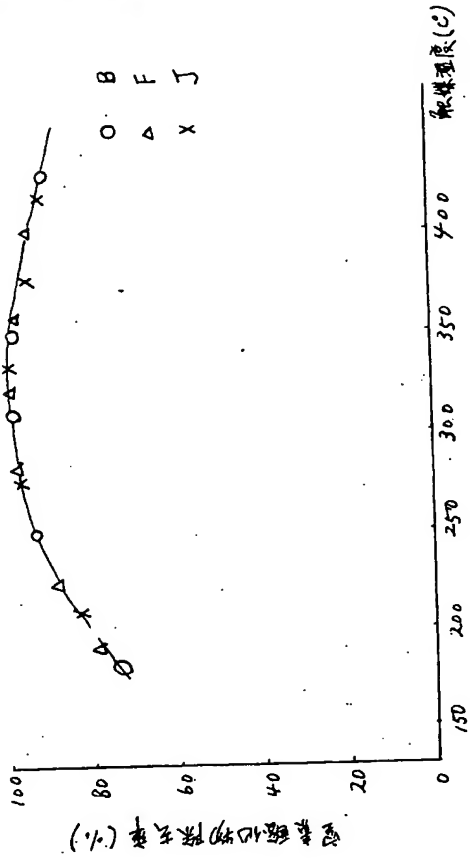
第1図



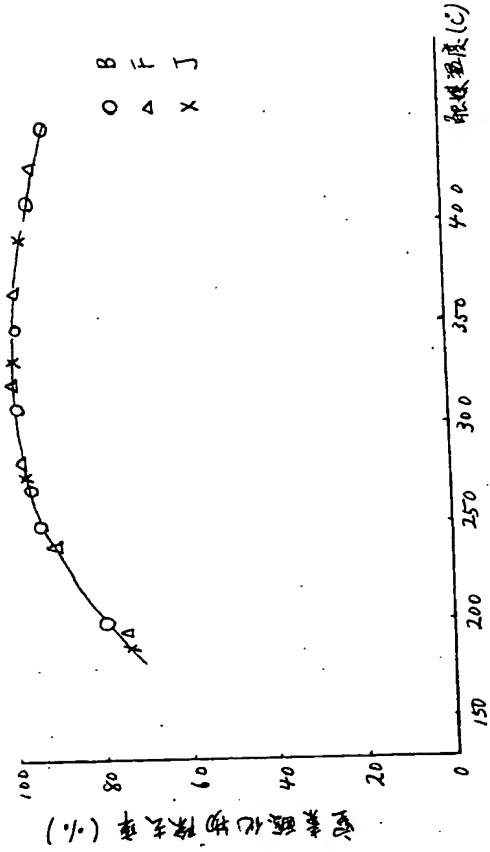
第2図



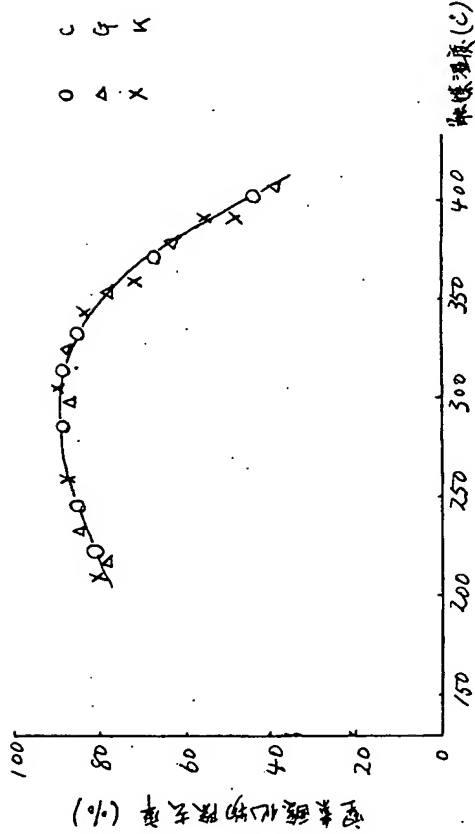
第3圖



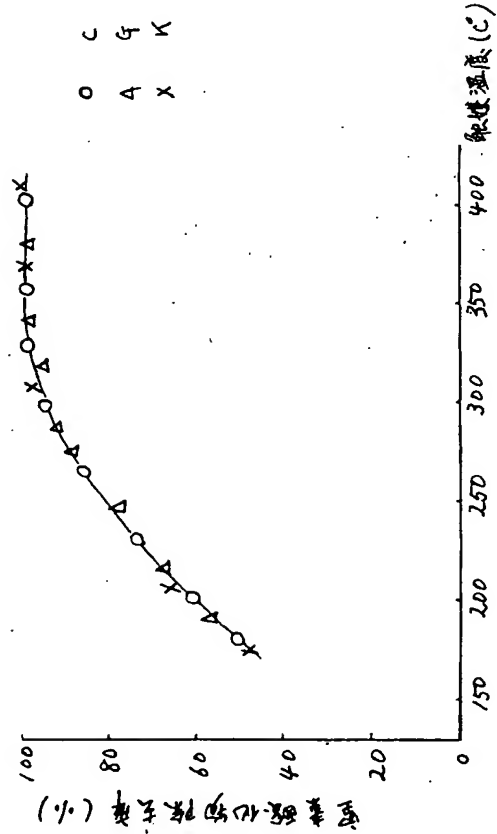
第4圖



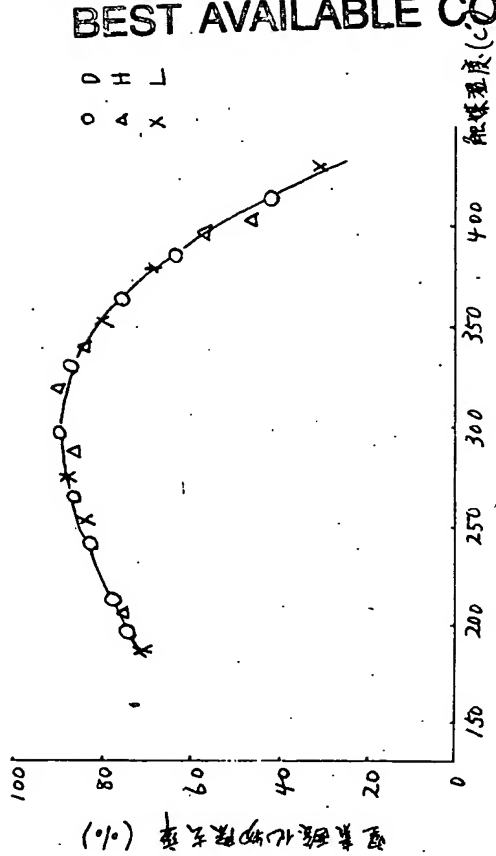
第5圖



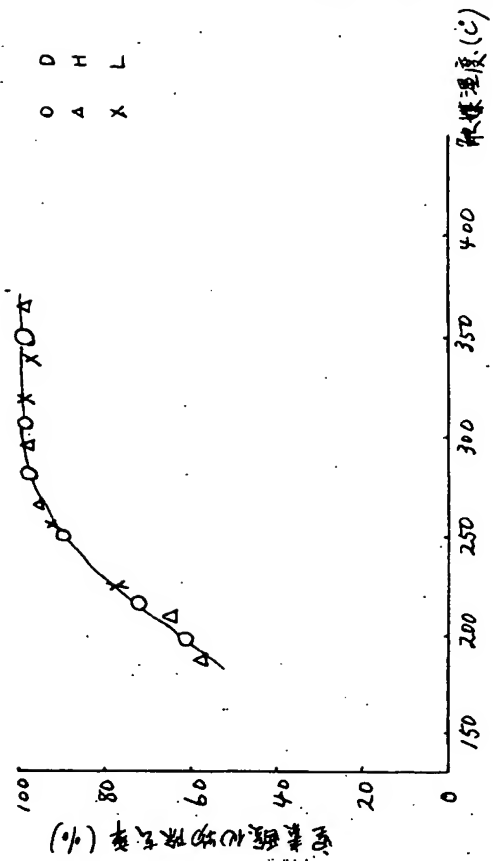
第6圖



第7図



第8図



5. 前記以外の発明者

大阪府堺市北波止町30

安倍 一 允

大阪府松原市一津屋町144の3

仲 辻 忠 夫

奈良県生駒郡三郷町三室337-17

力 丸 浩 昭